

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 7 9 8 8 0
Application Number:

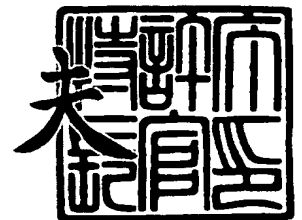
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 7 9 8 8 0]

出 願 人 レール・リキードーソシエテ・アノニム・ア・ディレクトワ
Applicant(s): ール・エ・コンセイユ・ドウ・スールベイランス・プール・
 レテュード・エ・レクスプロワタション・デ・プロセデ・ジ
 ヨルジュ・クロード
 株式会社東芝

2 0 0 3 年 9 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 7 4 7 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 B0001P1042

【提出日】 平成14年 9月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 16/00

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台 1 - 9 - 2 5

【氏名】 クリスチャン・デュサラ

【発明者】

【住所又は居所】 フランス国、7 5 0 1 2 パリ、リュ・ミシェル・キャ
ッスル 1 2

【氏名】 ジャンマルク・ジラルド

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東平塚 5 8 6 - 2

【氏名】 木村 孝子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研
究開発センター内

【氏名】 玉置 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研
究開発センター内

【氏名】 佐藤 裕輔

【特許出願人】

【識別番号】 591036572

【氏名又は名称】 レール・リキードーソシエテ・アノニム・ア・ディレク
トワール・エ・コンセイユ・ドゥ・スールベイランス・
プール・レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・
プロセデ・ジョルジュ・クロード

【国籍】 フランス

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808974

【包括委任状番号】 9705037

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱化学気相成長法によるシリコン窒化物膜またはシリコンオキシ窒化物膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つの基板を収容する化学気相成長用反応チャンバ内にトリシリルアミンガスとアンモニアガスを供給することにより両ガスを反応させ、該少なくとも1つの基板上にシリコン窒化物膜を形成することを包含し、該反応チャンバ内に供給する該アンモニアガスの該トリシリルアミンガスに対する流量比を10以上に設定することを特徴とする熱化学気相成長法によるシリコン窒化物膜の製造方法。

【請求項2】 前記トリシリルアミンと前記アンモニアガスとの反応温度を600℃以下に設定することを特徴とする請求項1に記載のシリコン窒化物膜の製造方法。

【請求項3】 少なくとも1つの基板を収容する化学気相成長用反応チャンバ内にトリシリルアミンガスとアンモニアガスを供給することにより両ガスを反応させ、該少なくとも1つの基板上にシリコン窒化物膜を形成することを包含し、該トリシリルアミンと該アンモニアガスとの反応温度を600℃以下に設定することを特徴とする熱化学気相成長法によるシリコン窒化物膜の製造方法。

【請求項4】 少なくとも1つの基板を収容する化学気相成長用反応チャンバ内にトリシリルアミンガスとアンモニアガスと酸素含有ガスを供給することによりこれらガスを反応させ、該少なくとも1つの基板上にシリコンオキシ窒化物膜を形成することを特徴とする熱化学気相成長法によるシリコンオキシ窒化物膜の製造方法。

【請求項5】 前記酸素含有ガスが、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、 NO 、 N_2O および N_2O からなる群の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項4に記載のシリコンオキシ窒化物膜の製造方法。

【請求項6】 少なくとも1つの基板を収容する化学気相成長用反応チャンバ内にトリシリルアミンガスと、酸素および窒素の双方を構成元素として含有するガスとを供給することにより両ガスを反応させ、該少なくとも1つの基板上に

シリコンオキシ窒化物膜を形成することを特徴とする熱化学気相成長法によるシリコンオキシ窒化物膜の製造方法。

【請求項 7】 前記酸素および窒素の双方を構成元素として含有するガスが、NO、NO₂およびN₂Oからなる群の中から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 6 に記載のシリコンオキシ窒化物膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコン窒化物膜またはシリコンオキシ窒化物膜の製造方法に係り、特に、熱化学気相成長（熱CVD）法によるシリコン窒化物膜またはシリコンオキシ窒化物膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

シリコン窒化物膜は、優れたバリヤー特性、耐酸化特性等を有するので、マイクロ電子デバイスを製造するに際し、例えば、エッチストップ層、バリヤー層、ゲート絶縁層、酸化物／窒化物スタック等に使用されている。

【0003】

シリコン窒化物膜を形成するために現在主として採用されている方法は、プラズマエンハンスドCVD（PECVD）法と低圧CVD（LPCVD）法である。

【0004】

PECVD法は、通常、シリコン源（通常、シラン）と窒素源（通常、アンモニア、最近では、窒素）とを一对の平行平板電極間に導入し、低温（ほぼ300℃）、低圧（1mTorr～1Torr）の下で、両電極間に高周波エネルギーを印加してシリコン源と窒素源からプラズマを発生させるものである。発生したプラズマ中の活性シリコン種と活性窒素種が相互に反応してシリコン窒化物膜を生成する。PECVD法によりこのように得られるシリコン窒化物膜は、通常、化学量論的組成を持たず、しかも水素リッチなものである。したがって、このシリコン窒化物膜は、膜密度が低いものとなり、また段差被覆性も劣り、エッチ速

度が速く、熱安定性に劣る。

【0005】

LPCVD法は、低圧（0.1～2 Torr）と高温（700～900℃）を使用するものであり、PECVD法により生成するシリコン窒化物膜に比べて品質の優れたシリコン窒化物膜が得られる。一般に、LPCVD法では、現在、ジクロロシランとアンモニアガスを反応させてシリコン窒化物を得ている。しかしながら、このLPCVD法では、ジクロロシランとアンモニアガスとの反応により塩化アンモニウムが副生し、この塩化アンモニウムが反応装置の排気ライン内に蓄積し、これを閉塞し、また、ウエハ上にも堆積するという問題がある。

【0006】

これらの問題を解決しようとして、塩素を含まないシリコン窒化物前駆体を使用する方法が提案されている（Grow et al., Mater. Lett. 23, 187, 1995; Levy et al., J. Mater. Res., 11, 1483, 1996）。これらの方法に使用されている前駆体は、アルキルシランおよびアミノシランであるが、これらの前駆体は、いずれも、炭素を含有している。したがって、これらを単独でまたはアンモニアとともに使用した場合、生成したシリコン窒化物膜中に炭化シリコンや遊離炭素が混入し、膜の絶縁性を低下させることが本願の発明者らにより見いだされた。

【0007】

このような問題は、シリコン窒化物膜と同等の物性および用途を有するシリコンオキシ窒化物膜を上記従来の前駆体を用いて製造する場合にも生じる。

【0008】

また、最近、アンモニアとトリシリルアミン（TSA）とを、アンモニアとTSAの分圧比を5：1（TSA分圧： 5×10^{-2} Torr）に設定し、720℃～740℃の温度で反応させて酸化シリコン膜上にシリコン窒化物を形成した例が報告されている（M. Copel et al., Applied Physics Letters, Vol. 74, Number 13, 1999）。しかしながら、この文献は、シリコン窒化物の成長機構について報告するものに過ぎず、得られたシリコン窒化物膜の特性についての評価は一切なされていない。また、この文献には、TSAを用いたシリコンオキシ窒化物の生成については報告されていない。

【0009】**【発明が解決しようとする課題】**

したがって、本発明は、塩化アンモニウムの生成を伴うことなく、しかも炭素系汚染質を膜内に混入させずに、より優れた膜特性を有するシリコン窒化物膜もしくはシリコンオキシ窒化物膜をCVD法により製造するための方法を提供することを課題とする。

【0010】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、トリシリルアミンは塩素および炭素を含まないばかりか、アンモニアと、さらには酸素含有ガスと反応して、良好な特性を有するシリコン窒化物、シリコンオキシ窒化物を生成することを見いだした。この際、反応チャンバの下流側に反応副生成物は観測されなかった。また、本発明者は、トリシリルアミンをアンモニアと反応させてシリコン窒化物膜を製造する際に、アンモニアとトリシリルアミンの反応チャンバ内への供給流量比が、得られるシリコン窒化物膜の組成の安定性に影響することをはじめて見いだした。さらに、本発明者らは、トリシリルアミンをアンモニアと反応させてシリコン窒化物膜を製造する際に、その反応温度（成膜温度）が、得られるシリコン窒化物膜の段差被覆性（ステップカバレッジ）に影響を及ぼすことを見いだした。本発明は、これらの知見に基づく。

【0011】

すなわち、本発明の第1の側面によれば、少なくとも1つの基板を収容する化学気相成長用反応チャンバ内にトリシリルアミンガスとアンモニアガスを供給することにより両ガスを反応させ、該少なくとも1つの基板上にシリコン窒化物膜を形成することを包含し、該反応チャンバ内に供給する該アンモニアガスの該トリシリルアミンガスに対する流量比を10以上に設定することを特徴とする熱化学気相成長法によるシリコン窒化物膜の製造方法が提供される。

【0012】

また、本発明の第2の側面によれば、少なくとも1つの基板を収容する化学気相成長用反応チャンバ内にトリシリルアミンガスとアンモニアガスを供給するこ

とにより両ガスを反応させ、該少なくとも 1 つの基板上にシリコン窒化物膜を形成することを包含し、該トリシリルアミンと該アンモニアガスとの反応温度を 600℃以下に設定することを特徴とする熱化学気相成長法によるシリコン窒化物膜の製造方法が提供される。

【0013】

さらに、本発明の第 3 の側面によれば、少なくとも 1 つの基板を収容する化学気相成長用反応チャンバ内にトリシリルアミンガスとアンモニアガスと酸素含有ガスを供給することによりこれらガスを反応させ、該少なくとも 1 つの基板上にシリコンオキシ窒化物膜を形成することを特徴とする熱化学気相成長法によるシリコンオキシ窒化物膜の製造方法が提供される。

【0014】

また、本発明の第 4 の側面によれば、少なくとも 1 つの基板を収容する化学気相成長用反応チャンバ内にトリシリルアミンガスと、酸素および窒素の双方を構成元素として含有するガスとを供給することにより両ガスを反応させ、該少なくとも 1 つの基板上にシリコンオキシ窒化物膜を形成することを特徴とする熱化学気相成長法によるシリコンオキシ窒化物膜の製造方法が提供される。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をより詳しく説明する。

【0016】

本発明は、熱 CVD 法によりシリコン窒化物膜またはシリコンオキシ窒化物膜（以下、「シリコン（オキシ）窒化物膜」ということがある。）を基板上に形成する方法に関し、シリコン（オキシ）窒化物膜の前駆体としてトリシリルアミン（TSA）を用いるものである。

【0017】

まず、シリコン窒化物膜を製造する方法を説明する。この場合、少なくとも 1 つの基板（特に、シリコン基板等の半導体基板）を収容した化学気相成長用反応チャンバ（以下、「CVD 反応チャンバ」という）内に、TSA ガスとアンモニアガス、および必要により不活性希釈ガスを供給し、TSA ガスとアンモニアガ

スを反応させて基板上にシリコン窒化物膜を生成させる。基板は、シリコン酸化膜等の酸化膜をその上に備えていてもよい。

【0018】

上記TSAガスとアンモニアガスの反応に際しては、CVD反応チャンバ内を0.1 Torrから1気圧までの圧力下に維持することができる。また、この反応（シリコン窒化物膜の形成）は、一般に、1000℃以下の温度で行うことができる。しかしながら、300℃以下の温度では、シリコン窒化物はほとんど生成しない。従って、TSAガスとアンモニアガスの反応は、通常、300℃～1000℃の温度で行われる。また、アンモニアガスとTSAガスは、通常、アンモニアガスのTSAガスに対する流量比（ NH_3/TSA 流量比）が4以上の状態でCVD反応チャンバ内に供給される。この NH_3/TSA 流量比が、500を超えても、シリコン窒化物を生成させることができるが、一般に、500を超える NH_3/TSA 流量比は、経済的でない。

【0019】

なお、CVD反応チャンバに必要により導入する不活性希釈ガスとしては、不活性ガス（アルゴンのような希ガス類、あるいは窒素等）を用いることができる。

【0020】

TSAは、炭素も塩素も含有しないので、アンモニアとの反応に際し、従来問題となっていた塩化アンモニウムを副生させず、また生成したシリコン窒化物膜は炭素系物質によって汚染されることもない。

【0021】

以上のようにTSAガスとアンモニアガスを反応させてシリコン窒化物膜を生成させる際に、アンモニアガスのTSAガスに対する流量比（ NH_3/TSA 流量比）を10以上に設定することにより、得られるシリコン窒化物膜の組成安定性が有意に向上することが本発明の第1の側面に従って見いだされた。すなわち、本発明の第1の側面によれば、CVD反応チャンバ内に供給されるアンモニアガスのTSAガスに対する流量比を10以上に設定して、上記圧力、反応温度条件でアンモニアガスとTSAガスを反応させてシリコン窒化物膜を製造すること

ができる。このように NH_3/TSA 流量比を10以上に設定することにより、流量比の変動によるシリコン窒化物膜の半導体基板面内組成変化を8%以下というわずかな変化率に抑えてシリコン窒化物を生成させることができる。 NH_3/TSA 流量比が、20以上であると、シリコン窒化物膜の組成は、ほぼ一定となる。

【0022】

また、上に述べたようにTSAガスとアンモニアガスを反応させてシリコン窒化物膜を生成させる際に、アンモニアガスとTSAガスとの反応温度を600℃以下に設定することにより、得られるシリコンオキシ窒化物膜の段差被覆性が有意に向上することが本発明の第2の側面に従って見いだされた。すなわち、本発明の第2の側面によれば、アンモニアガスとTSAガスの反応温度を600℃以下に設定し、上記圧力および NH_3/TSA 流量比条件の下で、アンモニアガスとTSAガスを反応させてシリコン窒化物膜を製造することができる。

【0023】

ここでいう反応温度とは、通常シリコン窒化物が形成される基板、もしくは基板近傍の温度を意味する。基板の温度を測定する手法としては、基板からの輻射光強度を直接温度に換算する放射温度計や、基板近傍に配置して熱電対を用いる手法が一般的であるが、本発明はこれに限定されるものではない。熱電対を使用する場合、その配置場所は、基板を支持するサセプタの内部や、基板近傍のガス領域中である場合が多いが、基板温度が推測できる場所であれば、他の場所でもかまわない。

【0024】

段差被覆性は、段差被覆率を指標として評価することができる。ここで、段差被覆率は、段差部での最小膜厚を平坦部における膜厚で除した値として定義することができる。本発明の第2の側面により、アンモニアガスとTSAガスを600℃以下の温度で反応させることにより、アスペクト比が10の開口に対してほぼ0.9の段差被覆率が達成できる。

【0025】

以上の記述から明らかなように、組成が均一で段差被覆率の優れたシリコン窒

化物膜を製造するためには、 NH_3/TSA 流量比を10以上にするとともに、反応温度を 600°C 以下に設定することが望ましい。

【0026】

次に、本発明によりシリコンオキシ窒化物膜を基板上に形成するためには、シリコン窒化物膜の形成に関して上に説明したTSAおよび窒素含有ガスと必要により導入する希釈ガスに加えて、少なくとも1種の酸素源ガスをCVD反応チャンバに供給する。この酸素源ガスは、炭素および塩素フリーのものであることが好ましく、酸素(O_2)、オゾン(O_3)、水蒸気(H_2O)、過酸化水素(H_2O_2)、一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO_2)および酸化二窒素(N_2O)からなる群の中から選ばれる酸素含有ガスであり得る。

【0027】

シリコン窒化物膜の製造に関して説明した圧力、温度およびガス流量比条件の下で、TSA、アンモニアガス、および酸素源ガスを反応させることにより、シリコンオキシ窒化物膜を基板上に形成することができる。

【0028】

なお、酸素源ガスが酸素および窒素の双方を構成元素として含有するガス（以下、酸素・窒素含有ガスという）である場合、アンモニアガスを別途導入しなくてもよい。そのような酸素・窒素含有ガスは、一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO_2)および酸化二窒素(N_2O)からなる群の中から選ぶことができる。

【0029】

酸素源ガスは、TSAガスに対する流量比（酸素源ガス／TSAガス流量比）が0.1～100となるようにCVD反応チャンバに導入することができる。

【0030】

ところで、TSAガスは、予め準備され、密閉容器等に収容された状態のものを使用することができるが、現場で合成し、その合成されたTSAガスを直接CVD反応チャンバ内に導入することもできる。TSAガスを現場で合成するためには、合成チャンバ内に、アンモニアと反応してTSAを生成するハロゲン化シラン、例えばジクロロシラン(DCS)をアンモニアガスとともに導入する。その際、これら反応ガスとともに、CVD反応チャンバ内に導入する不活性希釈ガ

スのような不活性希釈ガスを合成チャンバ内に導入することができる。アンモニアガス (NH_3) と DCS ガスを合成チャンバに導入する際、合成チャンバ内圧力を 300 ~ 400 Torr の圧力に維持し、 NH_3 ガス / DCS ガス流量比を 2.5 ~ 3 とし、温度 50 °C ~ 300 °C で両ガスを反応させることができる。この反応により、TSA ガスが生成する。その際、塩化アンモニウムが副生するが、フィルターあるいはトラップにより、CVD 反応チャンバに導入する前に除去することができる。こうして、塩化アンモニウムが除去された TSA ガスは、圧力調整器で圧力を調整して CVD 反応チャンバに導入することができる。

【0031】

図 1 は、本発明のシリコン（オキシ）窒化物膜の製造方法を実施するために好適なシリコン（オキシ）窒化物膜の製造装置の一例を示すブロック図である。図 1 に示す装置は、予め準備された TSA ガスの供給源を使用する。

【0032】

図 1 に示す製造装置 10 は、CVD 反応チャンバ 11、TSA ガスの供給源 12、アンモニアガスの供給源 13、必要により導入される不活性希釈ガスの供給源 14 を備える。シリコンオキシ窒化物膜を製造する場合には、製造装置 10 は、酸素源ガスの供給源 15 をさらに備えることができる。いいかえると、シリコン窒化物膜を製造する場合には、酸素源ガスの供給系（酸素源ガス供給源 15 およびその附属部材（供給ライン等））は不要である。

【0033】

CVD 反応チャンバ 11 内には、サセプタ 111 が設けられ、その上にシリコン基板等の半導体基板 112 が載置されている（図 1 に示す装置は枚葉式であるため、サセプタ 111 上に載置された半導体基板の数は 1 枚である）。サセプタ 111 内には半導体基板 112 を所定の CVD 反応温度に加熱するための加熱器 113 が設けられている。バッチ式装置の場合、CVD 反応チャンバ内に収容される半導体基板の数は、数枚 ~ 250 枚である。バッチ式装置においては、加熱器は、枚葉式装置の加熱器と異なる構成のものであってもよい。

【0034】

TSA 供給源 12 は、TSA を液化して収容する密閉容器からなる。TSA ガ

スは、その供給源 12 から、TSA ガス供給ライン L1 を通って、CVD 反応チャンバ 11 内に導入される。ライン L1 には、開閉弁 V1 とその後流に流量調整器、例えばマスフローコントローラ MFC1 が設けられている。TSA ガスは、マスフローコントローラ MFC1 により所定の流量に調整されて CVD 反応チャンバ 11 内に導入される。

【0035】

アンモニアガス供給源 13 は、アンモニアを液化して収容する密閉容器からなる。アンモニアガスは、その供給源 13 から、アンモニアガス供給ライン L2 を通って、CVD 反応チャンバ 11 内に導入される。ライン L2 には、開閉弁 V2 とその後流に流量調整器、例えばマスフローコントローラ MFC2 が設けられている。アンモニアガスは、マスフローコントローラ MFC2 により所定の流量に調整されて CVD 反応チャンバ 11 内に導入される。

【0036】

不活性希釈ガスの供給源 14 は、不活性希釈ガスを収容する密閉容器からなる。不活性希釈ガスは、必要に応じて、その供給源 14 から、不活性希釈ガス供給ライン L3 を介して CVD 反応チャンバ 11 内に導入される。不活性希釈ガス供給ライン L3 は、図 1 に示すように、TSA ガス供給ライン L2 に合流させることにより、TSA ガスとともに不活性希釈ガスを CVD 反応チャンバ 11 内に導入することができる。ライン L3 には、開閉弁 V3 とその後流に流量調整器、例えばマスフローコントローラ MFC3 が設けられている。不活性ガスは、マスフローコントローラ MFC3 により所定の流量に調整されて CVD 反応チャンバ 11 内に導入される。

【0037】

シリコンオキシ窒化物膜を製造する際に使用される酸素源ガスの供給源 15 は、酸素源ガスを収容する密閉容器からなる。酸素源ガスは、その供給源 15 から、酸素源ガス供給ライン L4 を通って、CVD 反応チャンバ 11 内に導入される。ライン L4 には、開閉弁 V4 とその後流に流量調整器、例えばマスフローコントローラ MFC4 が設けられている。酸素源ガスは、マスフローコントローラ MFC4 により所定の流量に調整されて CVD 反応チャンバ 11 内に導入される。

【0038】

CVD反応チャンバ11の出口は、ラインL5により廃ガス処理装置16に接続されている。廃ガス処理装置16は、副生成物および未反応物質等を除去するものであって、この廃ガス処理装置16により清浄化されたガスが系外に排出される。ラインL5には、圧力センサーPG、圧力調整器、例えばバタフライ弁BV1、および真空ポンプPMが接続されている。CVD反応チャンバ11への各ガスの導入はそれぞれのMFCにより行われ、CVD反応チャンバ11内の圧力は、圧力センサーPGによりモニターされ、バタフライ弁BV1の開閉制御とポンプPMの駆動により、所定の圧力値に設定される。

【0039】

なお、シリコンオキシ窒化物膜を製造する場合であって、使用する酸素源ガスが酸素・窒素含有ガスであるときには、上に述べたことから明らかなように、アンモニアガス供給系（アンモニアガス供給源13、およびその附属部材（弁V2、MFC2、ラインL2））を設けることなく、シリコンオキシ窒化物膜を製造することができる。

【0040】

図2は、TSAガスの現場生成設備を有するシリコン（オキシ）窒化物膜の製造装置の一例を示すブロック図である。図2において、図1に示す要素と同様の要素には、同じ符号が付されており、その詳細な記述は省略する。

【0041】

図2に示す製造装置20は、図1に示すものと同様のCVD反応チャンバ11に加えて、TSAガスを現場で合成する合成チャンバ21を有する。このTSA合成チャンバ21の周りには、合成チャンバ21内の温度を所定の反応温度に加熱するための加熱器211が設けられている。

【0042】

図2に示す製造装置20は、図1に示すTSAガス供給源12を備えるのではなく、アンモニアと反応してTSAを生成するハロゲン化シランガス、例えばジクロロシランの供給源22を備える。ハロゲン化シランガスの供給源22は、ハロゲン化シランガスを収容する密閉容器からなる。ハロゲン化シランガスは、そ

の供給源 22 から、供給ライン L21 を通って、合成チャンバ 21 内に導入される。ライン L21 には、開閉弁 V21 とその後流に流量調整器、例えばマスフローコントローラ MFC21 が設けられている。ハロゲン化シランガスは、マスフローコントローラ MFC21 により所定の流量に調整されて合成チャンバ 21 内に導入される。

【0043】

アンモニアガス供給源 13 には、CVD 反応チャンバ 11 への供給ライン L2 に加えて、合成チャンバ 21 への供給ライン L22 がさらに設けられている。この供給ライン L22 には、開閉弁 V22 とその後流に流量調整器、例えばマスフローコントローラ MFC22 が設けられている。アンモニアガスは、マスフローコントローラ MFC22 により所定の流量に調整されて合成チャンバ 21 内に導入される。

【0044】

不活性希釈ガス供給源 14 には、CVD 反応チャンバ 11 への供給ライン L3 に加えて、合成チャンバ 21 への供給ライン L23 がさらに設けられている。この供給ライン L23 には、開閉弁 V23 とその後流に流量調整器、例えばマスフローコントローラ MFC23 が設けられている。アンモニアガスは、マスフローコントローラ MFC23 により所定の流量に調整されて合成チャンバ 21 内に導入される。なお、図 2 の装置では、ライン L3 は、直接 CVD 反応チャンバ 11 に接続されている。

【0045】

合成チャンバ 21 の出口は、ライン L24 により CVD 反応チャンバ 11 に接続されている。ライン L24 には、合成チャンバ 21 内で副生した粉末状塩化アンモニウムおよび固体シラザンを除去するための粉体トラップ 23 とその後流に圧力調整器、例えばバタフライ弁 BV2 が設けられている。合成チャンバ 21 で生成した TSA ガスは、副生した塩化アンモニウムおよび固体シラザンが粉体トラップ 23 で除去され、圧力がバタフライ弁 V2 により CVD 反応チャンバ 11 への導入に適切に調整されて CVD 反応チャンバ 11 内に導入される。

【0046】

【実施例】

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0047】**実施例 1**

本実施例では、図 1 に示す構造の製造装置（ただし、酸素源ガス供給系を持たない）を用いた。シリコン基板を収容した CVD 反応チャンバ内に、アンモニアガスと TSA ガスを導入し、以下の条件でシリコン基板上にシリコン窒化物膜を形成した。

【0048】

アンモニアガス流量：40 s c c m

TSA ガス流量：0.5 s c c m

CVD 反応チャンバ内圧力：1 T o r r

反応温度：640℃。

【0049】

こうして得られたシリコン窒化物膜は、 $Si_{0.81}N$ の組成を有することがオージェ分光法により確認された。また、このときのシリコン窒化物膜の堆積（成長）速度は、 $17 \text{ \AA} / \text{分}$ であった。本実施例において、 NH_3 / TSA 流量比は 80 であり、安定な膜組成が達成された。

【0050】**実施例 2**

本実施例では、図 1 に示す構造の製造装置（ただし、酸素源ガス供給系を持たない）を用いた。シリコン基板を収容した CVD 反応チャンバ内に、アンモニアガスと TSA ガスを導入し、以下の条件でシリコン基板上にシリコン窒化物膜を形成した。

【0051】

アンモニアガス流量：40 s c c m

TSA ガス流量：4 s c c m

CVD 反応チャンバ内圧力：1 T o r r

反応温度: 560℃。

【0052】

こうして得られたシリコン窒化物膜は、 $\text{Si}_{1.04}\text{N}$ の組成を有することがオージェ分光法により確認された。また、このときのシリコン窒化物膜の堆積（成長）速度は、6 Å/分であった。本実施例において、 NH_3/TSA 流量比は10であり、安定な膜組成が達成された。

【0053】

実施例 3

本実施例では、図1に示す構造の製造装置（ただし、酸素源ガス供給系を持たない）を用いた。シリコン基板を収容するCVD反応チャンバ内にアンモニアガスとTSAガスを導入し、CVD反応チャンバ内圧力を1 Torrに設定し、反応温度を600℃に設定して、シリコン基板上にシリコン窒化物膜を形成した。その際、 NH_3/TSA 流量比を0～80の範囲内で変化させた。種々の NH_3/TSA 流量比条件の下で得られたシリコン窒化物膜の組成をオージェ分光法により分析し、組成の変化率を次式：

$$\text{組成変化率} = -d(\text{Si}/\text{N})/dX$$

（ここで、Xは、 NH_3/TSA 流量比を表す）

により求めた。結果を図3に示す。

【0054】

図3に示す結果から、 NH_3/TSA 流量比を10以上に設定することにより、流量比の変動による膜組成の変化率がきわめて小さくなり、特に、 NH_3/TSA 流量比を20以上に設定することにより、膜組成の変化率がほぼ0となることがわかる。

【0055】

実施例 4

(A) 図1に示す構造の製造装置（ただし、酸素源ガス供給系を持たない）を用い、アスペクト比（深さ/径）が10のトレンチ（径: 0.6 μm）を形成したシリコン基板を収容するCVD反応チャンバ内に、アンモニアガスを流量40 sccmで、TSAガスを流量0.5 sccmで導入し、CVD反応チャンバ内

圧力を 1 Torr に設定し、反応温度を種々変化させてシリコン窒化物膜を形成した。種々の反応温度で得られたシリコン窒化物膜の段差被覆率を SEM 観察により測定した。結果を図 4 に示す。

【0056】

図 4 に示す結果から、反応温度を 600℃以下に設定することにより、得られるシリコン窒化物膜の段差被覆性がほぼ 0.9 まで向上することがわかる。

【0057】

(B) ここで、TSA の熱安定性を調べた。すなわち、CVD 反応チャンバ内に TSA ガスを流量 0.12 sccm で、アンモニアガスを流量 10 sccm で導入し、CVD 反応チャンバ内温度を種々変化させ、CVD 反応チャンバの出口における TSA の濃度を質量分析計により測定し、CVD 反応チャンバの入口における TSA の濃度に対する比率を求めた。結果を図 5 に示す。

【0058】

図 5 に示す結果から、TSA は、600℃を超えると、出口濃度／入口濃度が急に低下すること、いいかえると、TSA の分解率が急に上昇することがわかる。

【0059】

このことから、アンモニアと TSA との反応により生成するシリコン窒化物膜の段差被覆性は、TSA が分解する温度と密接な関係を有し、TSA が実質的に分解しない 600℃以下の温度において有意に向上する（600℃以下で、ほぼ 0.9 の段差被覆率が達成される）ことがわかる。TSA の気相分解反応により生成する反応中間体が段差被覆性を悪化させる要因となっていると考えられる。

【0060】

実施例 5

本実施例では、図 2 に示す構造の製造装置（ただし、酸素源ガス供給系を持たない）を用いた。合成チャンバ内を 300～400 Torr の圧力および 200℃の温度に維持しながら、DCS ガスを 20 sccm の流量で、アンモニアガスを 54 sccm の流量で、不活性希釈ガスとしての窒素ガスを 20 sccm の流量で流した。合成チャンバ出口で粉体トラップの後流で合成チャンバ流出ガスの

組成をガスクロマトグラフィーにて分析した結果、その組成は、T S A が 5 体積 % であり、残部は主に窒素であることがわかった。この流出ガスをその圧力を調整した後直接 C V D 反応チャンバに導入するとともに、アンモニアガスを下記条件で C V D 反応チャンバ内に導入した。

【0061】

アンモニアガス流量: 20 s c c m

流出ガス流量: ほぼ 20 s c c m

C V D 反応チャンバ内圧力: 1 T o r r

反応温度: 635℃。

【0062】

こうして得られたシリコン窒化物膜は、 $Si_{0.9}N$ の組成を有することがオージェ分光法により確認された。また、このときのシリコン窒化物膜の堆積（成長）速度は、 $18 \text{ \AA} / \text{分}$ であった。また、得られたシリコン窒化物膜には、オージェ分光法により、炭素も塩素も検出されなかった。

【0063】**実施例 6**

本実施例では、図 1 に示す製造装置を用いた。シリコン基板を収容した C V D 反応チャンバ内に、アンモニアガスと、窒素ガスで希釈した T S A ガス（T S A 5 体積 %）を導入し、以下の条件でシリコン基板上にシリコンオキシ窒化物膜を形成した。

【0064】

アンモニアガス流量: 17 s c c m

窒素ガス希釈 T S A ガス流量: 2.5 s c c m

酸素流量: 0.5 s c c m

C V D 反応チャンバ内圧力: 10 T o r r

反応温度: 600℃。

【0065】

こうして得られたシリコンオキシ窒化物膜は、 $Si_{0.78}N_1O_{0.1}$ の組成を有することがオージェ分光法により確認された。また、このときのシリコンオキシ窒

化物膜の堆積（成長）速度は、 $15.5 \text{ \AA}/\text{分}$ であった。

【0066】

以上、本発明を種々の実施の形態、実施例をもって説明したが、本発明はそれらに限定されるものではない。上記種々の実施の形態は、適切であれば、組み合わせることができる。

【0067】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の方法によれば、塩化アンモニウムの生成を伴うことなく、しかも炭素系汚染質を膜内に混入させずに、シリコン窒化物膜もしくはシリコンオキシ窒化物膜を製造することができる。特に、CVD反応の際、アンモニアガスのトリシリルアミンガスに対する流量比を10以上に設定することにより、組成変化率の少ないシリコン窒化物膜を製造することができる。また、CVD反応温度を 600°C 以下に設定することにより、段差被覆性の優れたシリコン窒化物膜を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

シリコン（オキシ）窒化物膜の製造装置の一例を示すブロック図。

【図2】

シリコン（オキシ）窒化物膜の製造装置の他の例を示すブロック図。

【図3】

アンモニアガスのトリシリルアミンガスに対する流量比とシリコン窒化物膜の組成の変化率との関係を示すグラフ。

【図4】

CVD反応温度とシリコン窒化物膜の段差被覆率との関係を示すグラフ。

【図5】

トリシリルアミンの分解率と温度との関係を示すグラフ。

【符号の説明】

10、20…シリコン（オキシ）窒化物膜の製造装置

11…CVD反応チャンバ

1 2 …トリシリルアミンガス供給源

1 3 …アンモニアガス供給源

1 4 …不活性希釈ガス供給源

1 5 …酸素源ガス供給源

1 6 …廃ガス処理装置

2 1 …T S A の合成チャンバ

2 2 …ハロゲン化シランガス供給源

2 3 …粉体トラップ

1 1 1 …サセプタ

1 1 2 …基板

1 1 3, 2 1 1 …加熱器

L 1 ~ L 5, L 2 1 ~ L 2 4 …ガス供給ライン

V 1 ~ V 4, V 2 1 ~ V 2 3 …開閉弁

P G …圧力センサー

M F C 1 ~ M F C 4, M F C 2 1 ~ M F C 2 3 …マスフローコントローラ

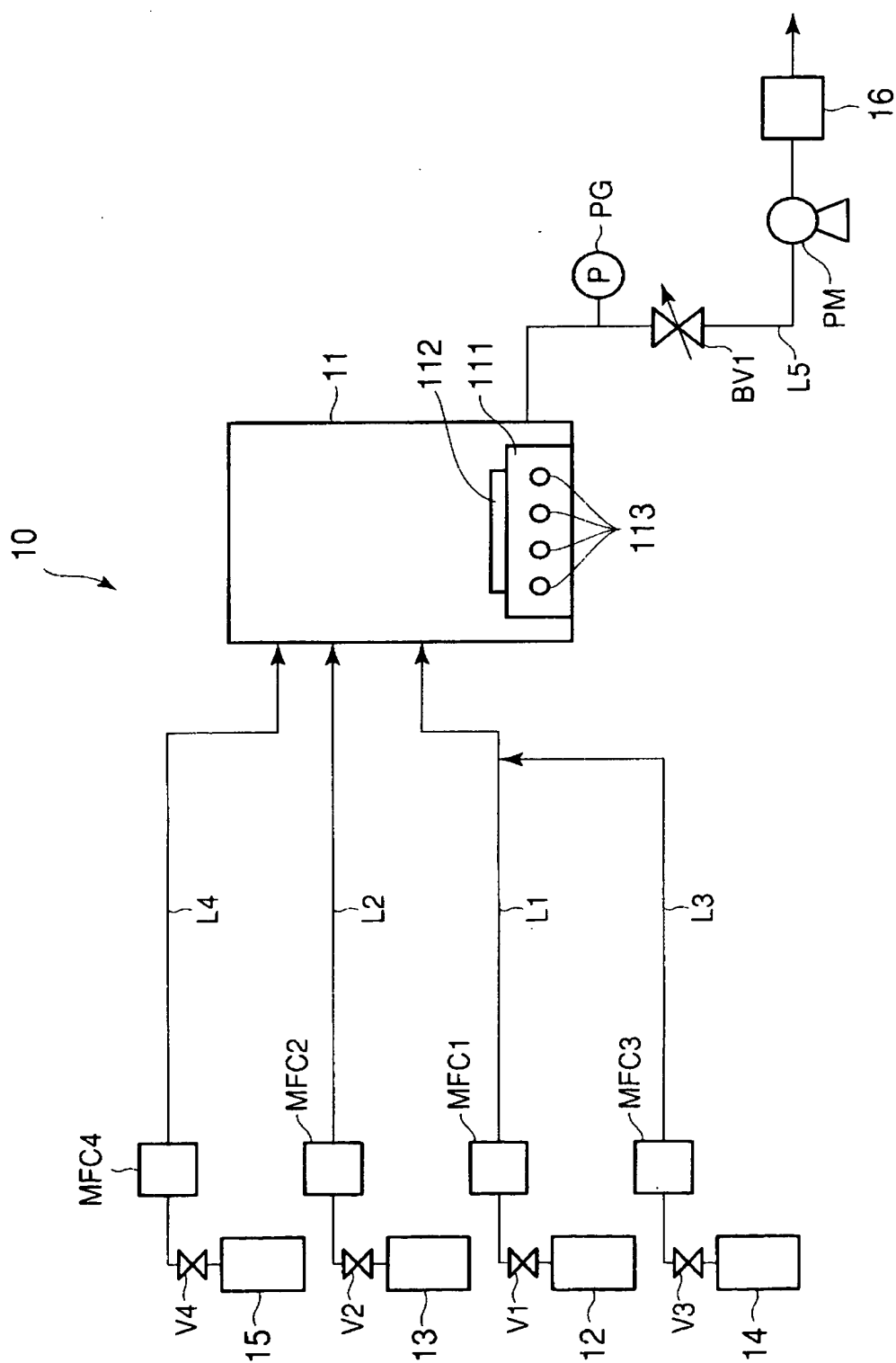
B V 1, B V 2 …バタフライ弁

P M …真空ポンプ

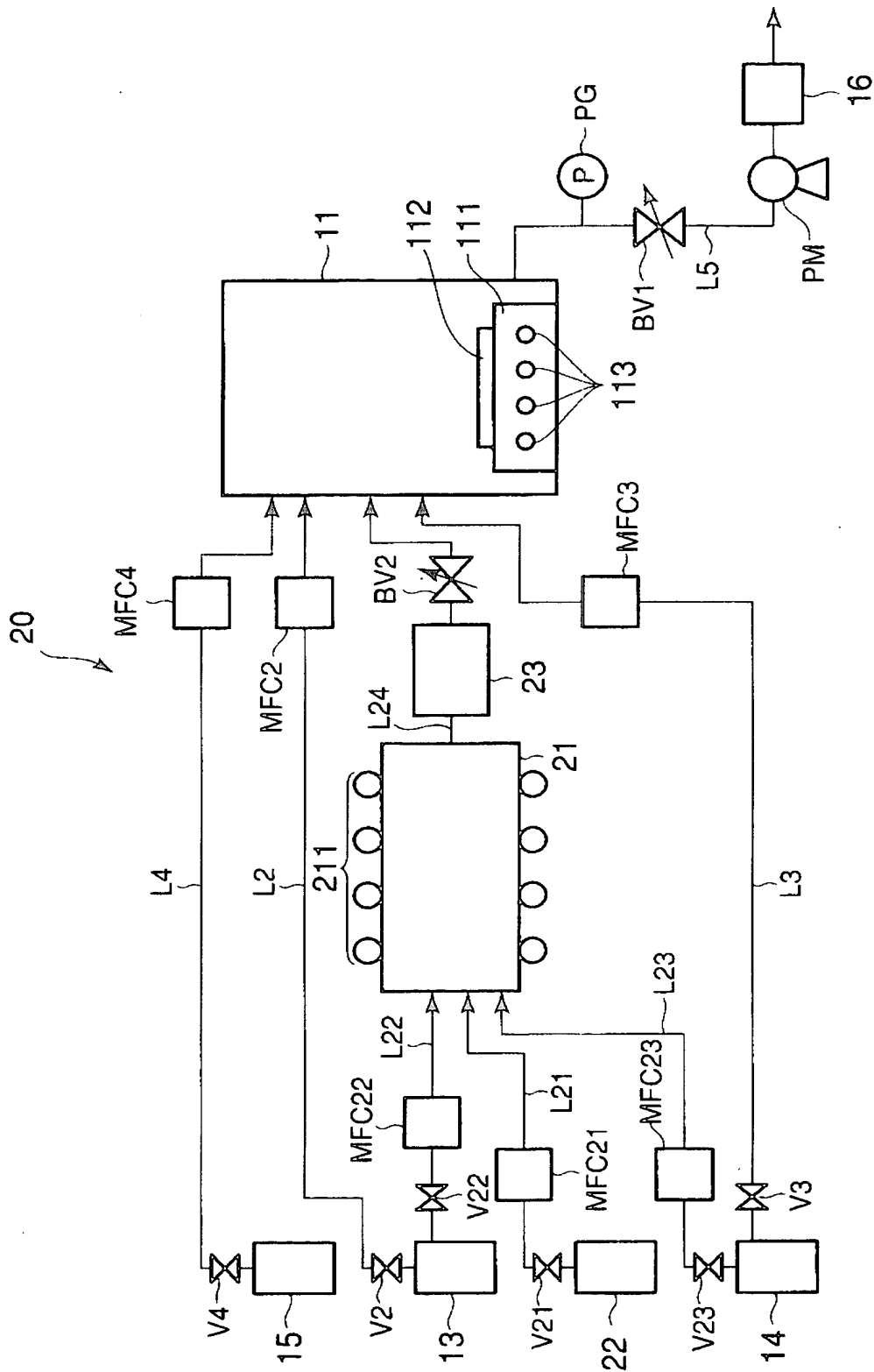
【書類名】

図面

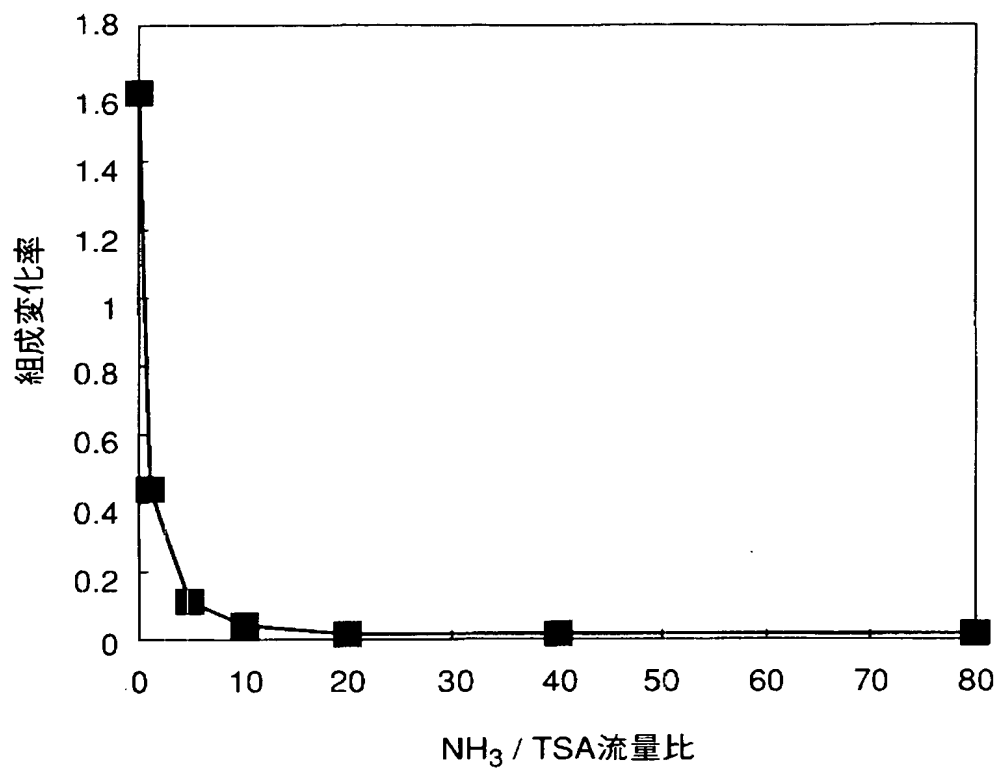
【図 1】



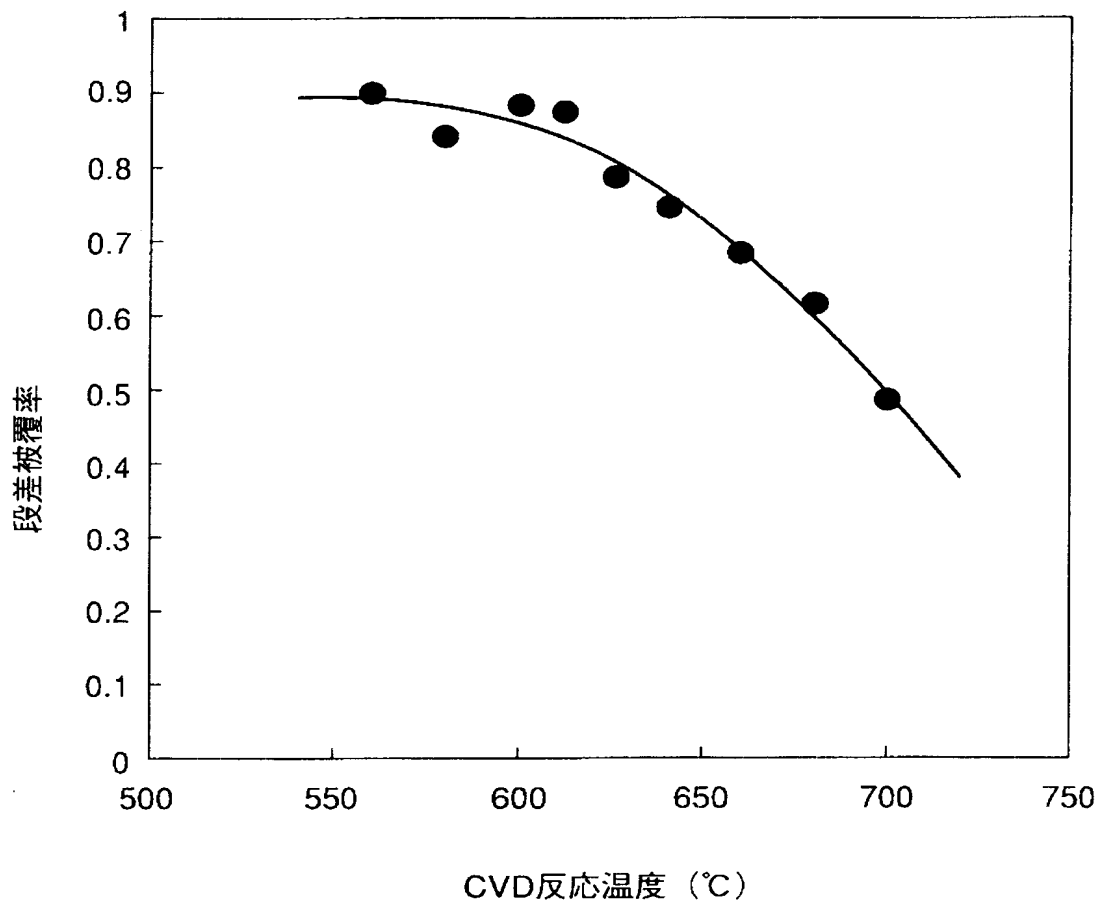
【図 2】



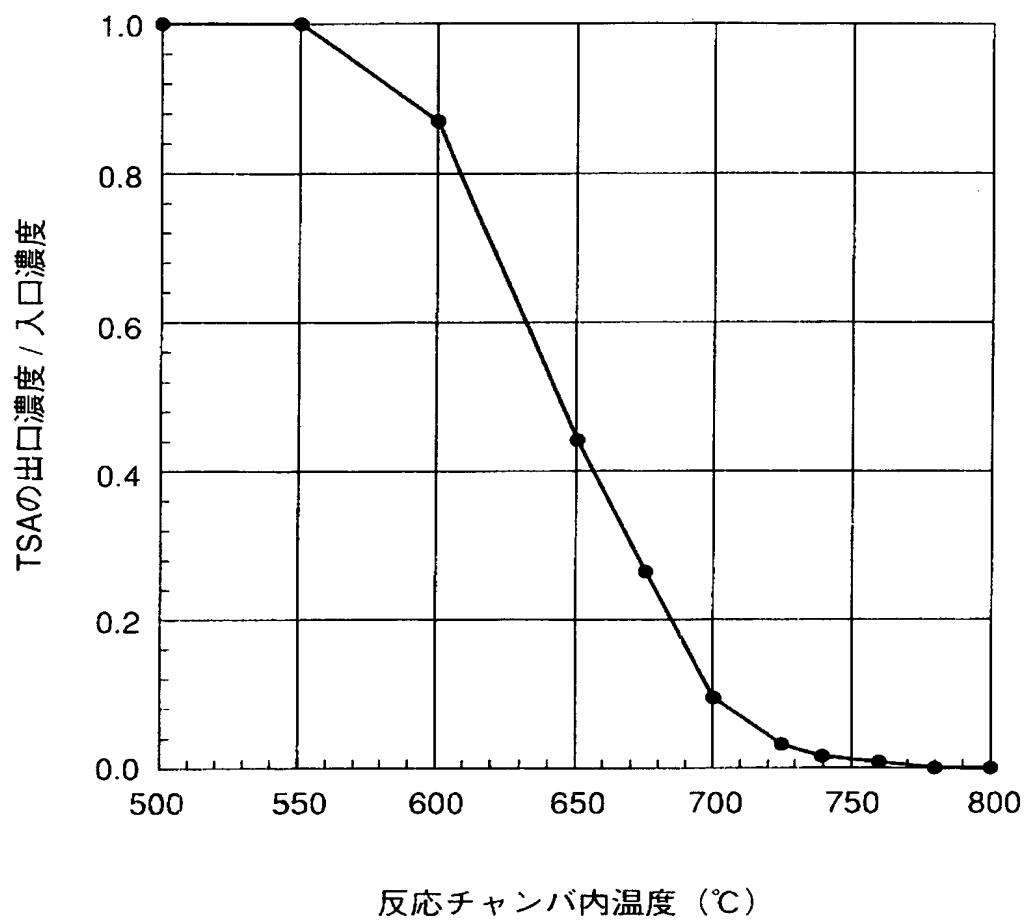
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塩化アンモニウムの生成を伴うことなく、しかも炭素系汚染質を膜内に混入させずに、優れた特性を有するシリコン窒化物膜もしくはシリコンオキシ窒化物膜を熱化学気相成長（熱CVD）法により製造するための方法を提供する。

【解決手段】 基板（112）を収容するCVD反応チャンバ（11）内にトリシリルアミンとアンモニアを供給することによりシリコン窒化物膜を基板（112）上に形成させる。その際、アンモニアガスのトリシリルアミンガスに対する流量比を10以上に設定するか、および／または熱CVD反応を600℃以下の温度で行う。CVD反応チャンバ（11）に酸素源ガスをさらに導入することにより、シリコンオキシ窒化物が得られる。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 2 7 9 8 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 1 0 3 6 5 7 2]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 4 月 1 日
[変更理由] 識別番号の二重登録による抹消
[統合先識別番号] 5 9 5 1 7 9 6 1 9
住 所 フランス国、7 5 3 2 1 パリ・セデクス 0 7、カイ・ドル
セイ 7 5
氏 名 レール・リキードーソシエテ・アノニム・ア・ディレクトワール・エ・コンセイユ・ドゥ・スールベイランス・プール・レテ
ュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジ
ユ・クロード

特願 2 0 0 2 - 2 7 9 8 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 5 1 7 9 6 1 9]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 4 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 フランス国 7 5 3 2 1 パリ セデ 0 7 ケ ドルセー
7 5
氏 名 レール・リキードーソシエテ・アノニム・ア・ディレクトワール・エ・コンセイユ・ドゥ・スールベイランス・プール・レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロード
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 4 月 1 日
[変更理由] 識別番号の二重登録による統合
[統合元識別番号] 5 9 1 0 3 6 5 7 2
住 所 フランス国 7 5 3 2 1 パリ セデ 0 7 ケ ドルセー
7 5
氏 名 レール・リキードーソシエテ・アノニム・ア・ディレクトワール・エ・コンセイユ・ドゥ・スールベイランス・プール・レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロード

特願 2 0 0 2 - 2 7 9 8 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 7 8]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 7 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号

氏 名

株式会社東芝